

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81104206.8

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 19/045**
C 07 C 17/02

(22) Anmeldetag: 02.06.81

(30) Priorität: 28.06.80 DE 3024610

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
06.01.82 Patentblatt 82/1

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Danz, Eckehard, Dr.
Hermann-Hesse-Strasse 42
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Birnbaum, Eberhard
Osloer Weg 26
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72) Erfinder: Krome, Gerd, Dr.
Am Wingertsberg 28
D-6719 Weisenheim(DE)

(72) Erfinder: Stahnecker, Erhard, Dr.
Oberer Rainweg 36
D-6900 Heidelberg(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan, bei dem man in Gegenwart von Katalysatoren am oberen Ende einer Reaktionszone, deren Länge das 5 bis 30-fache des Querschnittsdurchmessers beträgt, worin ein Äthylen enthaltendes Gasgemisch enthalten ist, ein feinteiliges Flüssigkeitsgemisch aus 1,2-Dichloräthan und Chlor einbringt und bei Temperaturen in der Reaktionszone zwischen 0 und 90°C und einer durchschnittlichen Verweilzeit des Gasgemisches zwischen 0,2 und 10,0 Sekunden am Ende der Reaktionszone das Reaktionsgemisch abzieht und aufarbeitet.

EP 0 042 983 A1

Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Umsetzen von Äthylen mit Chlor in Gegenwart von Katalysatoren.

In der Technik haben sich vor allem zwei Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan eingeführt, die großtechnische Anwendung finden.

Nach einem Verfahren wird Äthylen in flüssiger Phase in Gegenwart von Katalysatoren z.B. von Eisen-III-Chlorid mit Chlor umgesetzt. Nach einem anderen Verfahren erfolgt die Umsetzung von Äthylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff in der Gasphase in Anwesenheit von Kupferchlorid enthaltenden Katalysatoren. Bei diesen Verfahren fallen Abgase an, die nicht umgesetztes Äthylen neben großen Mengen Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Chlorwasserstoff sowie kleineren Mengen von Ethylchlorid und Vinylchlorid enthalten.

Es bestand der Wunsch auch das Äthylen im Abgas mit Chlor zu Dichloräthan umzusetzen. Es haben sich deshalb großtechnische Verfahren eingeführt, bei denen in der Gasphase das Äthylen enthaltende Abgas mit Chlor in technisch aufwendigen Apparaten umgesetzt wird. Bei diesen Verfahren, das beispielsweise in der DE-PS 17 93 051 (= GB-PS 1 230 604) beschrieben ist, wird das Äthylen weitgehend zu Dichloräthan umgesetzt. Es entstehen aber eine Reihe unerwünschter Nebenprodukte.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein Verfahren zu schaffen, bei dem die Umsetzung von Äthylen zu Dichloräthan zu einem größeren Umsatz erfolgt und die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte weitgehend vermieden wird.

vG/BL



Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren, bei dem man am oberen Ende einer Reaktionszone, deren Länge das 5 bis 30-fache des Querschnittsdurchmessers beträgt, worin ein 0,3 bis 30 Volumenprozent Äthylen enthaltendes Gasgemisch enthalten ist, ein feinteiliges Flüssigkeitsgemisch aus 1,2-Dichloräthan und Chlor einbringt, wobei auf 1000 Liter des Gasgemisches 5 bis 25 Liter des Flüssigkeitsgemisches entfallen und Chlor im Flüssigkeitsgemisch in solchen Mengen vorhanden ist, daß 1 bis 1,2 Mol Chlor auf 1 Mol Äthylen entfallen und die Temperatur in der Reaktionszone zwischen 0 und 90°C gehalten wird, die durchschnittliche Verweilzeit des Gasgemisches zwischen 0,2 und 10,0 Sekunden beträgt und am Ende der Reaktionszone das Reaktionsgemisch abzieht und aufarbeitet.

Das Verfahren hat den Vorteil, daß die Umsetzung von Äthylen mit Chlor nahezu quantitativ verläuft, obwohl die Umsetzung von Äthylen mit Chlor bei der Flüssigphase bereits sehr hoch ist. In den Abgasen sind dennoch nur noch geringe Mengen an Äthylen, beispielsweise Mengen unter 1000 ppm und praktisch kein Chlor vorhanden. Es ist ein weiterer Vorteil des Verfahrens, daß man auch solche äthylenhaltigen Gase umsetzen kann, die außer Äthylen beispielsweise Wasserdampf enthalten. Bei dem vorgenannten Verfahren nach DE-PS 17 93 051 muß Wasser von der Umsetzung entfernt werden. Darüber hinaus enthalten die Umsetzungsprodukte nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nur geringe Mengen an unerwünschten Nebenprodukten. Auch werden lediglich einfache Apparate benötigt, die sich einfach warten lassen. Die in einem Apparat gegebenen Dimensionen umzusetzenden Gasmengen können in weiten Grenzen variiert werden.

Man kann nach dem Verfahren der Erfindung äthylenhaltige Gasströme einsetzen, die 0,3 bis 30 Volumenprozent Äthylen

enthalten. Das Verfahren eignet sich insbesondere für die Chlorierung von Äthylen in solchen Abgasströmen mit 0,5 bis 10 Volumenprozent Äthylengehalt. Vorteilhaft eignen sich die Abgase von Direktchlorierungsverfahren von Äthylen bzw. von Oxichlorierungsverfahren, deren Äthylengehalt im obengenannten Bereich liegt. Außer Äthylen können in den Gasströmen Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoffsäure oder chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten sein.

Man hat bei dem Verfahren dafür Sorge zu tragen, daß auf 1000 Liter Gas (normal Liter bei 0°C) 5 bis 25 Liter, insbesondere 10 bis 20 Liter des Flüssigkeitsgemisches entfallen. Der Gasstrom wird vorteilhaft am oberen Ende der Reaktionszone eingebracht (Gleichstromwäsche). Es ist aber auch möglich, an anderen Stellen der Reaktionszone, z.B. am unteren Ende den Gasstrom in die Reaktionszone einzuschleusen (Gegenstromwäsche). Die Flüssigkeit wird in Form feiner Teilchen bzw. Tröpfchen am oberen Ende in die Reaktionszone eingesprüht. Der Teilchendurchmesser der Flüssigkeitsteilchen soll kleiner als 500 μ betragen. Dies erreicht man z.B. durch Versprühen des Flüssigkeitsgemisches mittels eines Strahlwäschers. Die Teilchengrößenverteilung hängt vom Durchmesser der Düsen und vom Düsenvordruck ab.

Das Chlor und das Äthylendichlorid kann als Flüssigkeitsgemisch eingebracht werden. Es ist aber auch möglich, Chlor und Äthylendichlorid in einem Strahlwäscher zu mischen und gemeinsam zu versprühen. Die Menge Chlor im Flüssigkeitsgemisch ist so abgestimmt, daß ein Mol bis 1,2 Mole Chlor auf 1 Mol Äthylen entfallen. Man erreicht dadurch, daß bei der Chlorierung keine unerwünschten Nebenprodukte entstehen. Die Chlorierung des Restäthylens wird mit Hilfe üblicher Katalysatoren vorgenommen. Als solche eignen sich z.B.



Metallchloride wie Antimonchlorid, Kupferchlorid und insbesondere Eisen-III-chlorid. Die Katalysatoren werden dem Flüssigkeitsgemisch beigegeben. Sie sind in dem Flüssigkeitsgemisch zwischen 10 und 1000 ppm enthalten. Es handelt sich dabei um die übliche bei der Chlorierung von Äthylen vorhandene Katalysatorkonzentration.

Die Temperatur des Flüssigkeitsgemisches wird zweckmäßigerweise so gewählt, daß sich in der Reaktionszone eine Temperatur zwischen 0 und 90, insbesondere zwischen 10 und 50°C einstellt. Es handelt sich dabei um eine mittlere Temperatur, die man durch Messen der Reaktionstemperatur an verschiedenen Stellen des Reaktionssystems ermittelt. Der Druck in der Reaktionszone ist nicht bestimmend für die Umsetzung der Reaktionspartner, zweckmäßig arbeitet man bei 1 bar oder größer. Aus technischen und Zweckmäßigkeitsgründen ist es meist nicht angebracht, einen Druck über 10 bar zu wählen, jedoch kann auch bei höheren Drucken gearbeitet werden.

Die Reaktionszone ist so ausgestaltet, daß die Länge das 5- bis 30-fache des Durchmessers der Querschnittsfläche beträgt. Hat der Querschnitt eine andere als kreisförmige Fläche, so ist der Durchmesser einer entsprechend gleich großen kreisförmigen Durchschnittsfläche zu verstehen.

Man regelt die Gasgeschwindigkeit so, daß eine Verweilzeit des Gases zwischen 0,2 und 10 Sekunden in der Reaktionszone erreicht wird. Vorteilhaft arbeitet man bei Verweilzeiten zwischen 0,5 und 5,0 Sekunden.

Die Reaktionsprodukte also fast ausschließlich das 1,2-Dichloräthan werden aus dem unteren Ende der Reaktionszone ausgetragen und flüssigen von gasförmigen Bestandteilen durch Auskondensieren getrennt. Die demnach verbleibenden

Abgase enthalten weniger als 1000 ppm Äthylen und praktisch kein Chlor, so daß sie direkt in den Abluftkanal geleitet werden können.

- 5 Nach einer besonders vorteilhaften Ausführungsform wird das aus der Reaktionszone austretende Reaktionsgemisch noch einmal mit 1,2-Dichloräthan gewaschen, wobei zweckmäßig 2 bis 20 Liter, insbesondere 5 bis 10 Liter 500 m³ Abgas entfallen sollen. Mit dieser Maßnahme erreicht man, daß eventuell vorhandene geringe Chlormengen aus dem Abgas ausgewaschen werden.

Beispiele

- 15 Wenn ein Reaktionsgefäß mit kreisförmigem Querschnitt mit Durchmesser von 0,25 und einer Länge von 20 Metern hat, werden am oberen Ende äthylenhaltige Gasgemische eingebracht. Es werden außerdem mittels einer Strahldüse Flüssigkeitsgemische aus 1,2-Dichloräthan und Chlor versprüht.
- 20 Am unteren Ende des Reaktionsgefäßes werden die gasförmigen und flüssigen Reaktionsprodukte bzw. Einsatzstoffe abgezogen und einer Waschkolonne zugeführt. In der Waschkolonne werden die Reaktionsprodukte mit 1,2-Dichloräthan gewaschen. Die flüssigen Produkte werden am Boden
- 25 der Waschkolonne abgezogen und weiter aufgearbeitet.

In den folgenden Tabellen werden die jeweils eingesetzten Gasmengen, der Äthylengehalt, die Mengen an Chlor und an 1,2-Dichloräthan sowie die Druck- und Temperaturbedingungen angegeben. In einigen Fällen werden außerdem die Angaben an Verunreinigungen, die im Reaktionsprodukt enthalten sind, aufgeführt.

Tabelle

		1	2	3	4	
5						
	Gasmenge	m ³ /h	220	500	500	100
	Reaktionstemb.	°C	20	16	10	50
	Äthylengehalt des Gases	Vol. %	3,2	3,5	3,5	23
10	Chlor : Äthylen	Molverhältnis	1:1	1,01:1	1:1	1:1
	Druck	bar	1	5	1	1
	Katalysator	ppm	500	500	400	700
	C ₂ H ₄ nach Wäsche	Vol. %	0,1	0,1	0,2	0,14
	1,2-Dichloräthan	m ³ /h	5	8	8	2
15	Gas : Flüssigkeit	Liter/Liter	0,022	0,016	0,016	0,04
	Analyse	Vol. %				
	Ethylchlorid			0,05		
20	Tetrachlorkohlenstoff			0,01		
	Chloroform			0,04		
	1,2-Dichloräthan			99,1		
	1.1.2-Trichlorethan			0,4		
	Pentachlorethan			0,4		
25						

30

35

BAD ORIGINAL 

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,2-Dichloräthan durch Umsetzen von Äthylen mit Chlor in Gegenwart von Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß man am oberen Ende einer Reaktionszone, deren Länge das 5- bis 30-fache des Querschnittsdurchmessers beträgt, worin ein 0,3 bis 30 Volumenprozent Äthylen enthaltendes Gasgemisch enthalten ist, ein feinteiliges Flüssigkeitsgemisch aus 1,2-Dichloräthan und Chlor einbringt, wobei auf 1000 Liter des Gasgemisches 5 bis 25 Liter des Flüssigkeitsgemisches entfallen und Chlor im Flüssigkeitsgemisch in solchen Mengen vorhanden ist, daß 1 bis 1,2 Mol Chlor auf 1 Mol Äthylen entfallen und die Temperatur in der Reaktionszone zwischen 0 und 90°C gehalten wird, die durchschnittliche Verweilzeit des Gasgemisches zwischen 0,2 und 10,0 Sekunden beträgt und am Ende der Reaktionszone das Reaktionsgemisch abzieht und aufarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein 0,5 bis 10 Volumen-Gasgemisch umsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 10 bis 50°C vornimmt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweilzeit 0,5 bis 5,0 Sekunden beträgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042983

Nummer der Anmeldung

EP 81104206.8

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 1)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<p>DE - A - 2 251 696 (STAUFFER)</p> <p>+ Seite 3; Seite 7, Zeile 27 - Seite 8, Zeile 13; Seite 24, Zeile 9 +</p> <p>--</p> <p>DE - A - 2 156 190 (DYNAMIT NOBEL)</p> <p>+ Beispiel 1 +</p> <p>--</p> <p>DE - A1 - 2 649 533 (KANEGAFUCHI)</p> <p>+ Beispiel 1 +</p> <p>--</p> <p>DE - B2 - 2 733 502 (WACKER- CHEMIE)</p> <p>+ Gesamt +</p> <p>----</p>	<p>1-3</p> <p>1-3</p> <p>1,2</p> <p>1,2</p>	<p>C 07 C 19/045</p> <p>C 07 C 17/02</p> <p>RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 1)</p> <p>C 07 C 19/00</p> <p>C 07 C 17/00</p> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X: von besonderer Bedeutung</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: kollidierende Anmeldung</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patent- familie, übereinstimmendes Dokument</p>
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
WIEN	24-09-1981	KÖRBER	

EPA form 1503.1 06.78

THIS PAGE BLANK (USPTO)